

УДК 546.82:546.74:54–19:546.28:66.088:620.193

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ИОНАМИ КРЕМНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НИКЕЛИДА ТИТАНА НА ЕГО КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ИСКУССТВЕННЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ

С.Г. Псахье, А.И. Лотков, Л.Л. Мейснер, С.Н. Мейснер, А.П. Ильин\*,  
П.В. Абрамова\*, А.В. Коршунов\*, В.П. Сергеев, А.Р. Сунгатулин

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск  
\*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
E-mail: lotkov@ispms.tsc.ru

С использованием электрохимических методов исследована коррозионная устойчивость образцов никелида титана, модифицированного кремнием в условиях ионной имплантации (плотность потока  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>). Показано, что в результате ионно-лучевой обработки TiNi происходит существенное уменьшение концентрации никеля в поверхностном слое до глубины ~20 нм и формирование кремнийсодержащего слоя на глубине 10...80 нм с максимальной концентрацией 30 ат. % на глубине 30...35 нм. Установлено значительное повышение потенциала перепассивации  $E_{\text{пп}}$  образцов TiNi-Si в физиологическом растворе 0,9 % NaCl и в искусственной плазме крови, составляющего в среднем 0,9 В (нас. х.с.э.), по сравнению с  $E_{\text{пп}}$  контрольных образцов сплава, обработанных с использованием механических, химических и электрохимических методов. Показано, что в потенциостатических условиях при  $E_{\text{пп}}$  поверхность образцов TiNi-Si устойчива к разрушению с образованием питтинга, пятен, микротрещин. На основе сопоставления результатов коррозионных испытаний с данными циклической вольтамперометрии для TiNi, Ti и Ni, а также термодинамических расчетов показана повышенная устойчивость поверхности модифицированных образцов TiNi-Si по отношению к выделению ионов никеля в растворы.

### Ключевые слова:

Никелид титана, ионная имплантация, модифицирование кремнием, искусственные биологические среды, коррозия.

### Key words:

Nitinol, ion implantation, surface modified with silicon, artificial physiological solutions, corrosion.

### Введение

Использование никелида титана TiNi в хирургии в качестве материала для имплантатов связано с наличием у сплава ценных механических свойств (термическая память формы, сверхэластичность) [1]. Присутствие значительной доли никеля в сплаве (250 ат. %) обуславливает необходимость применения методов защиты поверхности изделий из TiNi от коррозии, протекающей при контакте с биологическими тканями и жидкостями и сопровождающейся выделением никеля. Увеличение концентрации никеля в тканях выше допустимого уровня способствует ухудшению биологической совместимости имплантата, оказывает на организм токсическое и аллергическое воздействие, может приводить к возникновению воспалительных процессов и появлению новообразований [2]. С другой стороны, модифицирование поверхности изделий из TiNi может приводить к изменению механических характеристик поверхностных слоев сплава [3]. Несмотря на значительный объем опубликованных экспериментальных данных проблема поиска оптимальных методов обработки поверхности TiNi до сих пор не решена.

Способы обработки поверхности TiNi, приводящие к повышению его коррозионной стойкости сплава в биологических средах, можно условно разделить на несколько групп: 1) нанесение на поверхность TiNi неорганических или органических покрытий, выступающих в роли барьерного слоя [4, 5]; 2) обработка изделий из TiNi, позволяющая селективно удалить никель из поверхностного слоя

[6, 7]; 3) комбинированные методы обработки поверхности сплава, включающие последовательные стадии понижения концентрации Ni в поверхностном слое; модифицирования поверхности с применением электронно- и ионнолучевой обработки; формирования покрытий (в том числе биоактивных), улучшающих биосовместимость и биостабильность имплантатов [8–11].

Анализ литературных данных показал, что применение механических методов обработки поверхности (пескоструйная обработка, механическая шлифовка и др.) не позволяет сформировать устойчивые к коррозии поверхностные слои. При этом для потенциала перепассивации  $E_{\text{пп}}$  сплава в искусственных биологических средах характерны относительно низкие значения ( $E_{\text{пп}} \approx -0,1...0,5$  В, нас. х.с.э.), свидетельствующие о низкой коррозионной стойкости материала [8, 12]. Использование химических и электрохимических методов (химическое травление в смесях кислот, термическое оксидирование, автоклавная обработка образцов в кипящей воде, электрополировка) позволяет получить защитные поверхностные слои, что обуславливает значительное повышение  $E_{\text{пп}}$  до 0,8...1,3 В [3, 12, 13]. Вместе с тем, такие пассивирующие слои зачастую имеют пониженную устойчивость в условиях циклических термических и механических воздействий и не предотвращают коррозионное разрушение материала, приводящее к повышению токсического воздействия на организм [8].

Перспективным способом модифицирования поверхности TiNi с целью повышения коррозион-

ной стойкости и биосовместимости является электронно- и ионнолучевая обработка. Имплантация ионами неметаллов В, С, N, О приводит к формированию тонких (30...70 нм) поверхностных слоев с повышенной микротвердостью и высокой коррозионной стойкостью ( $E_{\text{пл}} \approx 1,0...1,2$  В) [9, 11, 14]. Ионно-лучевая обработка поверхности TiNi с использованием Si, Ti, Zr, Hf, Mo (плотность потока до  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) в сочетании с химическими и электрохимическими методами позволяет не только повысить коррозионную стойкость, но и существенно улучшить биосовместимость сплава [10, 11, 15, 16]. Необходимо отметить, что закономерности протекания коррозии обработанного при помощи ионной имплантации TiNi изучены недостаточно. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния модифицирования поверхности TiNi кремнием на параметры коррозионного процесса.

#### Материалы и методы исследования

В работе использованы образцы технически чистого TiNi в виде пластинок размерами  $1,35 \times 10 \times 50$  мм. По способу обработки поверхности образцы были разделены на три партии: 1) механическая шлифовка (TiNi-МШ) с использованием наждачной бумаги с убывающим размером зерна; 2) химическое травление в смеси кислот  $\text{HNO}_3$  (65 мас. %): $\text{HF}$  (50 мас. %) = 3:1 объёмных частей (об. ч.), механическая шлифовка (Saphir 550), затем электролитическая полировка (TiNi-ЭП) в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (97 %): $\text{HClO}_4$  (70 %) = 3:1 об. ч. при  $U=30$  В; 3) обработка по схеме (2) с последующей имплантацией ионами кремния (TiNi-Si) на установке «ДИАНА-3» в вакууме  $\bar{E} 10^{-4}$  Па при ускоряющем напряжении 60 кВ с частотой следования импульсов 50 Гц, плотность потока составляла  $2 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. Температура образцов в процессе ионной имплантации не превышала 100...150 °С. Состав, структуру и морфологию поверхностного слоя образцов исследовали с использованием оптической микроскопии (Axiovert 200 MAT), профилометрии (New-View 5000), растровой электронной микроскопии (РЭМ, LEO EVO 50 с EDS-анализатором), Оже-спектроскопии (Шхуна-2). В контрольном эксперименте использовали пластинки из Ti (BT1-0) и Ni (НО).

Определение параметров коррозии (стационарный потенциал  $E_{\text{ст}}$ , потенциалы перепассивации  $E_{\text{пл}}$  и репассивации  $E_{\text{ре}}$ , плотность коррозионного тока  $i$ ) в деаэрированных искусственных биологических средах (физиологический раствор 0,9 % NaCl; искусственная плазма крови, состав: NaCl – 6,8; KCl – 0,4;  $\text{CaCl}_2$  – 0,2;  $\text{MgSO}_4$  – 0,1;  $\text{NaHCO}_3$  – 2,2;  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – 0,126;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 0,026 г/л [17]) проведено по методикам [17]. Для проведения измерений использовали трехэлектродную термостатируемую ячейку с разделенным электродным пространством; рабочими электродами являлись исследуемые образцы TiNi, площадь погруженной в раствор поверхности составляла 1...2 см<sup>2</sup>, объем

раствора – 80 мл. В качестве вспомогательного использован графитовый электрод с площадью поверхности 20 см<sup>2</sup>; электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод (нас. х.с.э.), относительно которого в работе приведены потенциалы. Поверхность образцов перед коррозионными испытаниями обрабатывали ацетоном, этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Растворы готовили с использованием реактивов квалификации «х.ч.», «ч.д.а.» и дистиллированной воды. Температуру растворов при проведении коррозионных испытаний поддерживали равной  $37 \pm 1$  °С при помощи термостата VT-8-1.

Определение значений  $E_{\text{ст}}$  образцов TiNi в растворах проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с компенсационным двухкоординатным потенциометром Н307/1 при отсутствии тока в исследуемой системе. Время регистрации  $E_{\text{ст}}$  каждого образца составляло 2 ч [17]. Величины  $E_{\text{пл}}$ ,  $E_{\text{ре}}$  и  $i$  определяли графически в полулогарифмических координатах  $E=f(\lg i)$  по данным, полученным в условиях потенциостатической и потенциодинамической (скорость развертки  $w=5...10$  мВ/с) поляризации. Средние значения  $E_{\text{ст}}$ ,  $E_{\text{пл}}$  и  $E_{\text{ре}}$  вычисляли по результатам испытаний 3-х идентично подготовленных образцов TiNi каждой партии. Термодинамические расчеты равновесных активностей продуктов взаимодействия в системах «металл – раствор» проводили с использованием программы MINTEQA [18].

#### Результаты и их обсуждение

Особенностью морфологии поверхности образцов TiNi-ЭП в соответствии с данными профилометрии является квазипериодический характер распределения выпуклых и вогнутых участков со средними значениями периодов в диапазоне 5...10 мкм. Модифицирование поверхности образцов ионами кремния сопровождается сглаживанием поверхности. Вследствие этого параметр шероховатости поверхности образцов при переходе от TiNi-ЭП к TiNi-Si уменьшается в среднем от 0,5...0,6 до 0,3...0,4 мкм, соответственно. Топография поверхности исходных образцов TiNi-МШ определяется интенсивностью механического воздействия в процессе обработки. При этом параметр шероховатости принимает на порядок большие значения, например, по сравнению с TiNi-ЭП, и может изменяться в широких пределах.

Элементный состав поверхностного слоя исходных образцов TiNi-МШ характеризуется соотношением основных компонентов сплава Ti: Ni, близким к эквиаtomному. Содержание кислорода в естественном оксидном слое определяется продолжительностью механической обработки поверхности образцов и последующего их хранения в атмосфере воздуха. Для образцов TiNi-МШ со свежеработанной поверхностью среднее содержание кислорода уменьшается от 50 до 10 ат. % в относительно узком интервале глубины окисленного слоя 8...10 нм, на большей глубине снижение

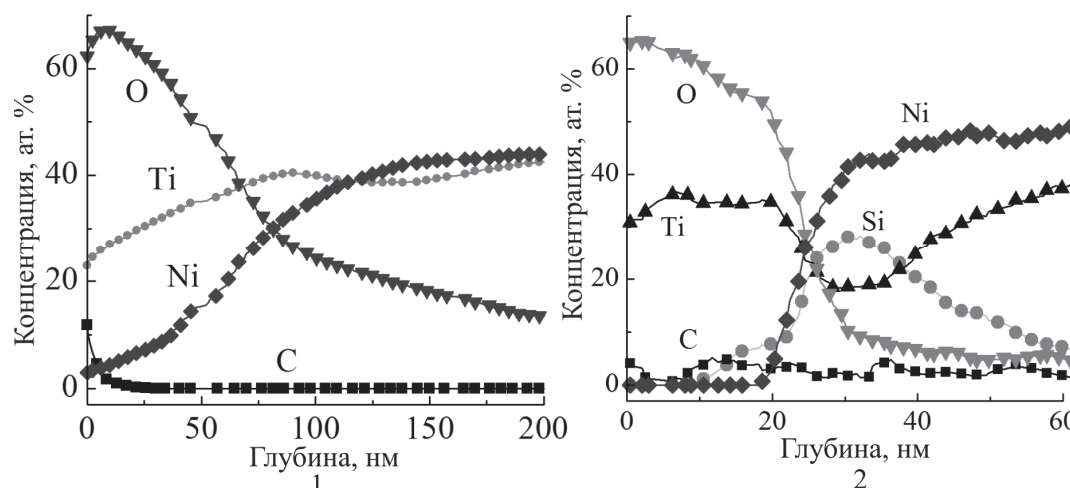


Рис. 1. Концентрационные профили элементов в поверхностном слое образцов никелида титана по данным Оже-спектроскопии: 1) TiNi-ЭП; 2) TiNi-Si

концентрации кислорода происходит менее интенсивно. Изменение элементного состава поверхностного слоя образцов TiNi-ЭП по сравнению с TiNi-МШ в результате применения химического травления и электрополировки выражается в увеличении соотношения концентраций Ti: Ni в направлении от поверхности на глубину 80...100 нм (рис. 1) вследствие селективного удаления никеля из поверхностного слоя в процессе обработки в растворах кислот. При этом преобладающим компонентом поверхностной оксидной пленки толщиной ~20 нм, по-видимому, является оксид Ti, близкий по составу к  $TiO_2$ .

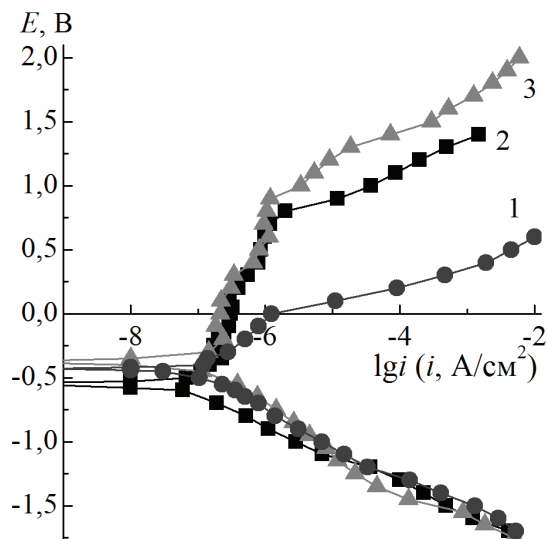
В результате модифицирования поверхности образцов TiNi-ЭП путем воздействия пучками ионов кремния в приповерхностном слое глубиной 10...80 нм формируется кремнийсодержащий слой, максимальная концентрация Si в котором достигает 30 ат. % на глубине ~30...35 нм (рис. 1). В условиях ионной имплантации происходит перераспределение концентраций элементов в поверхностном слое образцов никелида титана, приводящее к существенному уменьшению содержания никеля в наружном слое глубиной до 20 нм (рис. 1). Таким образом, в процессе ионно-лучевой обработки поверхности никелида титана происходит формирование выраженной двухслойной структуры, поверхностный и приповерхностный слои которой существенно различаются соотношением концентраций O, Ni и Si.

Из результатов проведения коррозионных испытаний следует, что различия структуры и состава тонких поверхностных слоев (порядка десятков нанометров) исследуемых образцов TiNi, зависящие от способа обработки поверхности, оказывают определяющее влияние на протекание коррозионного процесса. Исходные образцы TiNi-МШ характеризуются наиболее узким среди изученных партий образцов интервалом потенциалов сохра-

нения пассивного состояния и протеканием анодного растворения при низких потенциалах (рис. 2). В интервале потенциалов  $E = -0,4...0,0$  В, что фиксируется на вольтамперных зависимостях в виде возрастания плотности анодного тока  $i_a$  до  $\sim 1,3 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> большая доля Ni в составе поверхностного слоя приводит к его селективному выделению в раствор (рис. 2). Дальнейшее увеличение  $E$  приводит к скачкообразному возрастанию  $i_a$  вследствие увеличения скорости коррозионного процесса, сопровождающегося разрушением материала с образованием питтинга (рис. 3) за время потенциостатической выдержки TiNi-МШ при  $E_{\text{пн}}$  приводит к значительному снижению содержания никеля в поверхностном слое сплава (в ~5 раз) за счет удаления металла в виде ионов в раствор (табл. 1). Многократная циклическая поляризация в интервале  $E = -0,7...0,5$  В без обновления поверхности образца практически не приводит к увеличению интервала  $E$  пассивного состояния. Соотнесение величин фиксируемых параметров коррозии с электрохимическим поведением отдельных компонентов сплава подтверждается результатами определения элементного состава поверхностного слоя образцов до и после коррозионных испытаний (табл. 1).

Изменение соотношения содержания элементов в поверхностном слое TiNi-ЭП в результате применения химической и электрохимической обработки (рис. 1) обуславливает существенное изменение параметров анодного процесса по сравнению с TiNi-МШ: потенциал  $E_{\text{пн}}$  смещается в область положительных значений на 0,7 В, уменьшение скорости возрастания  $i_a$  во всем интервале потенциалов пассивного состояния свидетельствует о формировании защитного поверхностного слоя (рис. 2). Сопоставление величин  $E_{\text{пн}}$  для TiNi-ЭП и TiNi-Si (табл. 1) с данными Оже-спектроскопии (рис. 1) позволяет утверждать об устойчивости

двухслойной структуры поверхностного слоя, внешняя часть которого состоит преимущественно из оксидов Ti, а увеличение концентрации Ni вплоть до среднеобъемной величины происходит в относительно глубоком приповерхностном слое. Потенциостатическая выдержка TiNi-ЭП при  $E_{\text{пн}}$  не приводит к полному разрушению защитной пассивирующей пленки, вследствие чего концентрация никеля в приповерхностном слое изменяется незначительно (табл. 1) за счет проявления барьерной функции внешнего слоя.



**Рис. 2.** Потенциостатические поляризационные кривые образцов TiNi в искусственной плазме крови ( $t=37^\circ\text{C}$ , атмосфера  $N_2$ ): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si

**Таблица.** Параметры коррозионного процесса и элементный состав поверхностного слоя (по данным рентгеноспектрального микроанализа) образцов никелида титана в исходном состоянии и после коррозии в потенциостатических условиях в искусственной плазме крови ( $t=37^\circ\text{C}$ , атмосфера  $N_2$ )

Образец	Потенциал, В		Элементный состав, ат. %							
			Исходное состояние				После выдержки при $E_{\text{пн}}$ в течение 30 мин			
	$E_{\text{ст}}$	$E_{\text{пн}}$	Ti	Ni	O	Si	Ti	Ni	O	Si
TiNi-МШ	-0,43	0,0	38	39	23	—	23	8	69	—
TiNi-ЭП	-0,55	0,7	36	37	27	—	28	31	41	—
TiNi-Si	-0,35	0,9	39	41	19	1	39	41	18	2

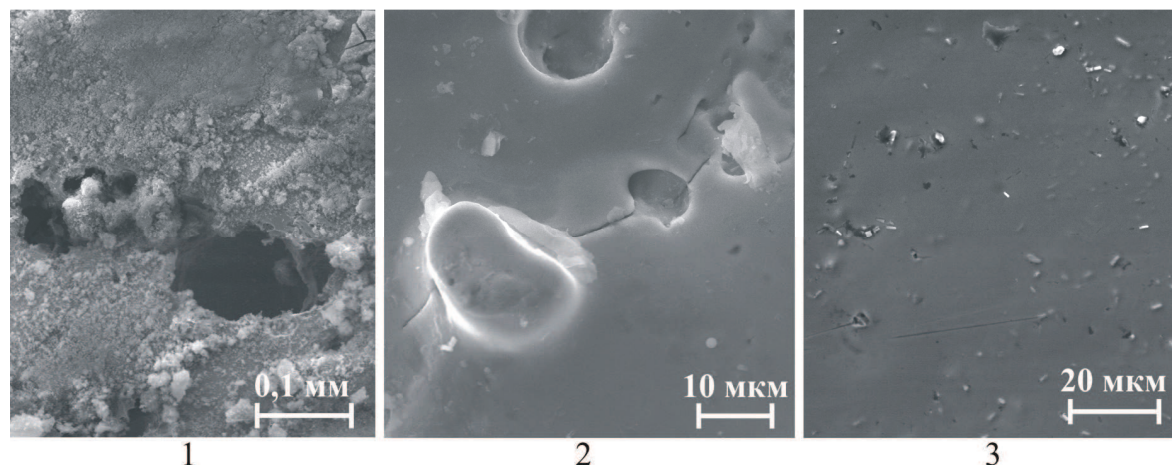
Смещение  $E_{\text{пн}}$  для образцов TiNi-Si в область положительных потенциалов (рис. 2) свидетельствует о возрастании устойчивости пассивирующего слоя к разрушению в условиях анодной поляризации. В соответствии с данными профилометрии и Оже-спектроскопии снижение уровня флуктуаций топографии поверхности модифицированных образцов и формирование выраженной дифференциации распределения элементов внешнего и приповерхностного слоев (Ti-O и Ni-Ti-Si-O) в совокупности приводят к возрастанию коррозионной стойкости сплава. В отличие от TiNi-МШ и TiNi-ЭП

поверхность TiNi-Si в значительно меньшей степени подвержена разрушению в потенциостатических условиях при  $E_{\text{пн}}$  (рис. 3). При этом устойчивость пассивирующего слоя к выделению ионов  $Ni^{2+}$  в раствор также повышается (табл. 1), что позволяет утверждать о снижении токсического воздействия модифицированных образцов TiNi-Si.

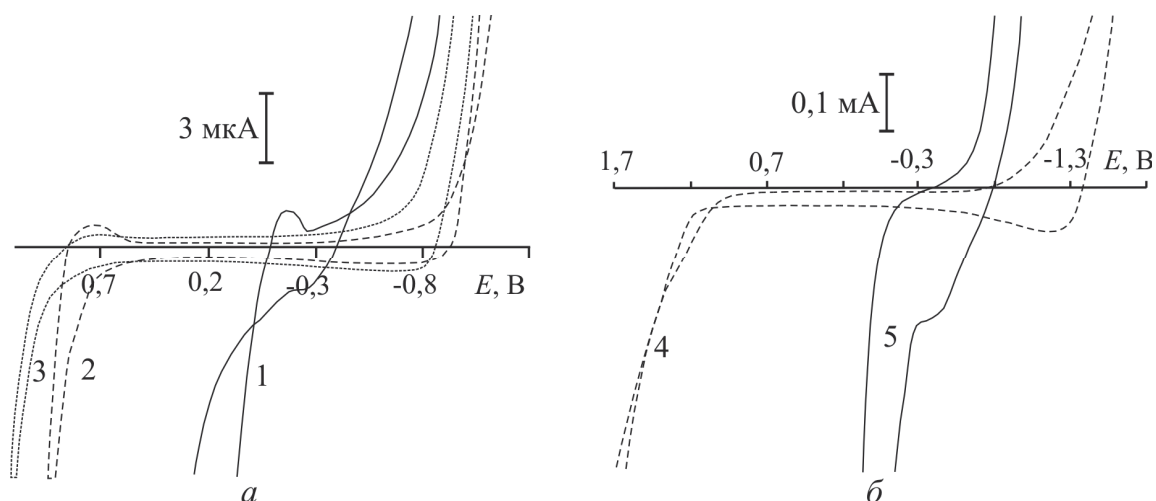
Характер изменения величин  $E_{\text{ст}}$  (табл. 1), не согласующийся с возрастанием степени окисленности поверхности TiNi-ЭП по сравнению с исходными образцами TiNi-МШ, может быть объяснен на основе данных РЭМ о морфологических изменениях поверхностного слоя при протекании коррозии. Формирование пятен и микротрещин на поверхности TiNi-ЭП вследствие коррозионного разрушения поверхностного защитного слоя (рис. 3) обусловлено неоднородностью топографии и состава поверхности, что при определенных условиях может приводить к локальному активированию коррозионного процесса и медленному разрушению материала под пассивирующим слоем. Из совокупности электрохимических и электронно-микроскопических данных следует, что условия обработки поверхности TiNi-ЭП способствуют формированию относительно толстого и неоднородного по морфологии и составу пассивирующего слоя, механические характеристики которого отличаются от таковых для объемной части сплава, что повышает вероятность образования трещин. Потенциалы  $E_{\text{ст}}$  модифицированных образцов TiNi-Si смещены в область положительных значений относительно других образцов (табл. 1), что соответствует формированию сплошного пассивирующего слоя с более высокой трещиностойкостью (рис. 3).

Уточнение характера влияния модифицирования поверхностного слоя сплава на его электрохимическое поведение было проведено на основе сопоставления данных циклической вольтамперометрии (ЦВА) для TiNi с данными для титана (BT1-0) и никеля (НО). Для исходного образца TiNi-МШ в физиологическом растворе и искусственной плазме крови характерными особенностями ЦВА являются относительно узкий интервал потенциалов пассивного состояния  $-(0,6...0,1)$  В и присутствие гистерезиса в интервале  $E_{\text{пн}}-E_{\text{ре}}$  (рис. 4) вследствие высокой интенсивности процесса питтингообразования в условиях циклического изменения потенциалов поляризации. На ЦВА образцов сплава с модифицированной поверхностью TiNi-Si фиксируется увеличение интервала  $E$  сохранения пассивного состояния  $-(0,8...0,9)$  В, что согласуется с данными о снижении содержания Ni (табл. 1) и возрастанием степени окисленности поверхностного слоя TiNi при последовательном применении методов химической, электрохимической и ионно-лучевой обработки. В отличие от TiNi-МШ на ЦВА модифицированных образцов не проявляется гистерезис в анодной области потенциалов (рис. 4) по причине значительной толщины поверхностного пассивирующего слоя,





**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности образцов TiNi после коррозии в искусственной плазме крови (потенциостатическая выдержка при  $E_{\text{пл}}$ ,  $\tau=30$  мин,  $t=37^\circ\text{C}$ , атмосфера  $N_2$ ): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы электродов из никелида титана (а), титана и никеля (б) в искусственной плазме крови ( $t=37^\circ\text{C}$ , атмосфера  $N_2$ ,  $w=10$  мВ/с): 1) TiNi-МШ; 2) TiNi-ЭП; 3) TiNi-Si; 4) Ti (BT1-0); 5) Ni (HO)

не подвергающегося пробую при высоких анодных потенциалах и разрушению в виде питтинга. В данном случае протекание анодного процесса можно отнести к окислению воды с выделением кислорода.

Пониженная устойчивость образцов TiNi-ЭП к формированию микротрещин в поверхностном слое вследствие локальной неоднородности его структуры может быть определена по данным ЦВА в области  $E_{\text{пл}}$  в условиях анодно-катодной развертки потенциалов (рис. 4): при  $E \approx 0,7$  В на катодном участке фиксируется максимум тока, связанный с протеканием процесса восстановления производных  $Ni^{+3}$ , образующихся при высоких положительных потенциалах. Причиной данного эффекта является нарушение сплошности пассивирующего слоя, приводящее к непосредственному контакту приповерхностной области сплава с большей кон-

центрацией никеля с раствором. С увеличением интервала потенциалов анодной поляризации в условиях ЦВА величина катодного тока при  $E \approx 0,7$  В возрастает, что свидетельствует о существенном снижении защитной функции пассивирующего слоя за счет коррозионного растрескивания при циклическом изменении внешнего потенциала. Приповерхностный слой с более высоким содержанием Ni подвергается пассивированию в меньшей степени, в связи с чем происходит увеличение скорости выделения никеля в раствор в процессе коррозионного разрушения образца. Для ЦВА образцов TiNi-Si, как и для электродов из титана, указанный максимум не характерен (рис. 4) вследствие большей устойчивости образцов с модифицированной поверхностью к коррозионному растрескиванию, что согласуется с данными РЭМ (рис. 3).

Анализ результатов изучения электрохимического поведения Ni и Ti в исследуемых хлоридсодержащих средах и сопоставление их с данными для TiNi свидетельствует о том, что величина  $E_{пп}$  обратно пропорциональна содержанию Ni в поверхностных слоях сплава. Действительно, коррозионные характеристики электродов из TiNi-МШ и никеля принимают близкие значения (рис. 4). Пассивирование поверхности никеля в условиях ЦВА приводит к незначительному снижению величины тока выделения водорода в области  $E < -0,6$  В за счет формирования оксидного слоя, но при этом потенциал перепассивации в хлорид-содержащих средах практически не изменяется вследствие активирующего влияния ионов  $Cl^-$  на процесс анодного окисления металла. В отличие от никеля титан в условиях ЦВА быстро переходит в пассивное состояние при формировании поверхностного электрохимически неактивного оксида, способствующего существенному повышению значения  $E_{пп}$ , превышающему  $E_{пп}$  образцов TiNi-Si (рис. 4).

С целью обоснования результатов электрохимического исследования были проведены термодинамические расчеты зависимостей равновесных активностей окисленных форм для системы Ti-Ni-Si-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O от потенциала при физиологическом значении pH=7,3 (рис. 5). Из анализа полученных зависимостей  $\lg a = f(E)$  следует, что в области потенциалов, близких к  $E_{ст} \approx -(0,1...0,3)$  В (н.в.э.), при взаимодействии TiNi с хлоридсодержащим раствором титан переходит преимущественно в нерастворимые оксиды и гидроксиды, тогда как никель образует растворимые ионные формы ( $Ni^{2+}$ ; гидросокомплесы). Значительно большие величины равновесных активностей окисленных форм титана объясняются большей реакционной способностью титана по отношению к реакциям окисления. Данное заключение согласуется с экспериментальными данными о составе пассивирующих слоев на поверхности TiNi, состоящих преимущественно из оксидов Ti.

При более положительных потенциалах  $E > E_{ст}$  происходит существенное увеличение доли растворимых форм никеля по сравнению с титаном (рис. 5), что позволяет соотнести эффект пробоя защитного оксидного слоя, фиксируемый для TiNi-МШ, с селективным растворением никеля. При высоких положительных потенциалах  $E > E_{пп}$  для никеля характерен переход в высшие степени окисления (рис. 5), появление которых зафиксировано на экспериментальных ЦВА по току катодного восстановления при  $E \approx 0,7$  В (рис. 4).

Из диаграммы (рис. 5) следует, что кремний в составе поверхностного слоя в области  $E_{ст}$  не участвует в окислительно-восстановительных процессах и при данном pH не образует растворимых форм. При  $E > E_{ст}$  возможно образование малорастворимого соединения  $Ni_2SiO_4$ , что может являться одной из причин стабилизации пассивного со-

стояния TiNi-Si в области положительных потенциалов, повышающего его коррозионную устойчивость.

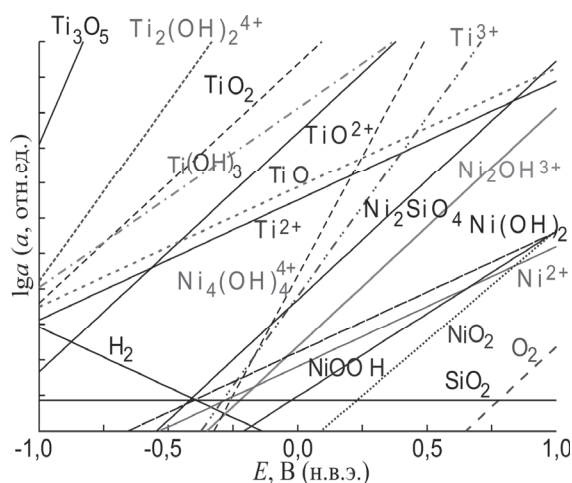


Рис. 5. Расчетные зависимости логарифмов равновесных активностей окисленных форм от потенциала (н.в.э.) для системы Ti-Ni-Si-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O ( $\lg a_{Ti} = \lg a_{Ni} = \lg a_{Si} = 0$ ;  $c_{Cl^-}^0 = 0,15$  М;  $I = 0,15$  М;  $t = 25$  °С; pH=7,3)

#### Выводы

1. В результате модифицирования кремнием поверхностных слоев никелида титана в приповерхностном слое глубиной 10...80 нм формируется кремнийсодержащий слой с максимальной концентрацией Si до 30 ат. % на глубине 30...35 нм. Ионно-лучевая обработка приводит к формированию морфологически и структурно однородного поверхностного слоя TiNi с дифференцированными по элементному составу внешним O-Ti (соотношение близко к TiO<sub>2</sub>) и приповерхностным Ni-Si-Ti-O подслоями.
2. Потенциал перепассивации  $E_{пп}$  TiNi-Si в физиологическом растворе и искусственной плазме крови в среднем составляет 0,9 В (нас. х.с.э.), что превышает  $E_{пп}$  образцов TiNi, обработанных с использованием механических, химических и электрохимических методов. Повышение коррозионной стойкости TiNi-Si обусловлено уменьшением содержания никеля в поверхностном слое и повышением его структурной однородности.
3. Существенное увеличение защитной функции модифицированных кремнием поверхностных слоев TiNi проявляется в предотвращении коррозионного разрушения сплава с образованием питтинга, пятен и микротрещин, а также в уменьшении скорости выделения ионов никеля в растворы вплоть до высоких положительных потенциалов.

Работа выполнена по проекту СО РАН № III.20.3.1, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.522.11.2019).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пюнтер В.Э., Итин В.И., Монасевич Л.А. и др. Эффекты памяти формы и их применение в медицине. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. — 742 с.
2. Вредные вещества в промышленности: справочник. Т.3. / под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. — Л.: Химия, 1977. — 608 с.
3. Shabalovskaya S., Anderegg J., Van Humbeeck J. Critical overview of Nitinol surfaces and their modifications for medical applications // *Acta Biomaterialia*. — 2008. — V. 4. — № 3. — P. 447–467.
4. Sun Z.L., Wataha J.C., Hanks C.T. Effects of metal ions on osteoblast-like cell metabolism and differentiation // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* — 1997. — V. 34. — № 1. — P. 29–37.
5. Zheng C.Y., Nie F.L., Zheng Y.F., et al. Enhanced corrosion resistance and cellular behavior of ultrafine-grained biomedical NiTi alloy with a novel SrO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> sol–gel coating // *Appl. Surf. Sci.* — 2011. — V. 257. — № 13. — P. 5913–5918.
6. Trépanier C., Leung T., Tabrizian M., et al. Preliminary investigation of the effects of surface treatments on biological response to shape memory NiTi stents // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* — 1999. — V. 48. — № 2. — P. 165–171.
7. Michiardi A., Aparicio C., Planell J., Gil F. New oxidation treatment of NiTi shape memory alloys to obtain Ni-free surfaces and to improve biocompatibility // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* — 2006. — V. 77B. — № 2. — P. 249–256.
8. Shabalovskaya S., Rondelli G., Anderegg J., et al. Comparative corrosion performance of black oxide, sandblasted, and fine-drawn nitinol wires in potentiodynamic and potentiostatic tests: effects of chemical etching and electropolishing // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* — 2004. — V. 69B. — № 2. — P. 223–231.
9. Maitz M., Shevchenko N. Plasma-immersion ion-implanted nitinol surface with depressed nickel concentration for implants in blood // *J. Biomed. Mater. Res. A*. — 2006. — V. 76A. — № 2. — P. 356–365.
10. Мейснер Л.Л., Никонова И.В., Раздорский В.В., Котенко М.В. Коррозионная стойкость и биосовместимость никелида титана с обогащенными титаном наноразмерными поверхностными слоями, сформированными ионно- и электронно-лучевыми методами // *Перспективные материалы*. — 2009. — № 2. — С. 32–44.
11. Sun T., Wang L.-P., Wang M. (Ti, O)/Ti and (Ti, O, N)/Ti composite coatings fabricated via PIIID for the medical application of NiTi shape memory alloy // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* — 2011. — V. 96B. — № 2. — P. 249–260.
12. Milosev I., Kapun B. The corrosion resistance of Nitinol alloy in simulated physiological solutions: Part 1: The effect of surface preparation // *Mater. Sci. Eng.* — 2012. — V. 32. — № 5. — P. 1087–1096.
13. Shabalovskaya S., Rondelli G., Undisz A., et al. The electrochemical characteristics of native Nitinol surfaces // *Biomaterials*. — 2009. — V. 30. — № 22. — P. 3662–3671.
14. Barcos R., Conde A., de Damborenea J., Puertolas J. Effect of nitrogen ion implantation on in vitro corrosion behaviour of NiTi // *Revista De Metalurgia*. — 2008. — V. 44. — № 4. — P. 326–334.
15. Lotkov A.I., Meisner L.L., Matveeva V.A., et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility. Special issue on «Modification, synthesis, and analysis of advanced materials using ion beam techniques» // *Adv. Mater. Sci. Eng., Hindawi Publ. Corp.* — 2012. — V. 2012. — Article ID 706094. — 16 p. doi:10.1155/2012/706094.
16. Zhao T., Li Y., Zhao X., et al. Ni ion release, osteoblast-material interactions, and hemocompatibility of hafnium-implanted NiTi alloy // *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.* — 2012. — V. 100 B. — № 3. — P. 646–659.
17. ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009. Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов. — М.: Стандартинформ, 2010. — 16 с.
18. Felmy A., Girvin D., Jenne E. MINTEQA2: A computer program for calculating aqueous geochemical equilibria. — Washington: US Environmental Protection Agency, 1984. — 98 p.

Поступила 28.08.2012 г.